

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-226721

(43)Date of publication of application : 12.08.2003

(51)Int.Cl.

C08F236/04
C08F 4/54
C08F 4/602
C08F 4/605
C08F 4/607

(21)Application number : 2002-377023

(71)Applicant : GOODYEAR TIRE & RUBBER CO:THE

(22)Date of filing : 26.12.2002

(72)Inventor : HSU WEN-LIANG
HALASA ADEL FARHAN
JASIUNAS CHAD AARON

(30)Priority

Priority number : 2001 345758 Priority date : 31.12.2001 Priority country : US

(54) GROUP III-B METAL CATALYST SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To synthesize a rubbery and ungraded 1,3-butadiene-isoprene random copolymer that is suitable for use in a tire side wall of a truck tire, improves a resistance to growth of a cut and tread abrasion properties without damaging traction properties and can reduce a rolling resistance.

SOLUTION: This 1,3-butadiene-isoprene random copolymer is obtained by copolymerizing an isoprene monomer and a 1,3-butadiene monomer in an organic solvent in the presence of a catalyst system containing (I) a compound having at least one unstable halogen atom and (II) a group III-B metal-bearing catalyst component. The group III-B metal-bearing catalyst component is manufactured by steps comprising (1) forming a modified organic aluminum catalyst component by mixing (a) an organic aluminum hydride, (b) an alcohol or a thiol and (c) sometimes, 1,3-butadiene, and (2) adding a group III-B metal-bearing organic metal compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-226721

(P2003-226721A)

(43)公開日 平成15年8月12日(2003.8.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 236/04		C 0 8 F 236/04	4 J 0 1 5
4/54		4/54	4 J 1 0 0
4/602		4/602	4 J 1 2 8
4/605		4/605	
4/607		4/607	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)			
(21)出願番号	特願2002-377023(P2002-377023)	(71)出願人	590002976 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001, アクロン, イースト・マーケット・ストリ ート 1144
(22)出願日	平成14年12月26日(2002. 12. 26)	(74)代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(31)優先権主張番号	6 0 / 3 4 5 7 5 8	最終頁に続く	
(32)優先日	平成13年12月31日(2001. 12. 31)		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 I I I - B 族金属触媒系

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ゴム状で非傾斜の1, 3-ブタジエン-イソプレンランダムコポリマーで、トラックタイヤのタイヤサイドウォールに適しており、トラクション特性を損なうことなく切傷生長抵抗やトレッド摩耗特性を改善し、転がり抵抗を低減することもできるものを合成する。

【解決手段】 (I) 少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物;及び (I I) I I I - B 金属含有触媒成分;を含む触媒系の存在下で、有機溶媒中でイソプレンモノマー及び1, 3-ブタジエンモノマーを共重合する。そのI I I - B 金属含有触媒成分は: (1)

(a) 有機アルミニウムヒドリド、(b) アルコール又はチオール、及び(c) 場合により1, 3-ブタジエンを混合して、修飾有機アルミニウム触媒成分を生成し;

(2) I I I - B 族金属を含有する有機金属化合物を加える;工程により作成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物；及び (II) III-B族金属含有触媒成分；を含む触媒系の存在下で、イソプレンモノマー及び1, 3-ブタジエンモノマーを有機溶媒中で共重合する工程を含むイソプレン-ブタジエンゴムの合成方法であって、

そのIII-B族金属含有触媒成分が、(1) (a) 有機アルミニウムヒドリド；(b) 脂肪族アルコール、脂環式アルコール、脂肪族チオール、脂環式チオール、トリアルキルシラノール、及びトリアリールシラノールからなる群より選択される化合物；及び、(c) 場合により1, 3-ブタジエン；を有機溶媒中で混合して、修飾有機アルミニウム触媒成分を生成し、(2) 周期表のIII-B族金属を含有する有機金属化合物を修飾有機アルミニウム触媒成分に加え、III-B族金属含有触媒成分を生成する；逐次的な工程により作られる、上記合成方法。

【請求項2】 少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物が、共重合が行われる反応器に直接加えられる請求項1の方法。

【請求項3】 修飾有機アルミニウム触媒成分と、周期表のIII-B族金属を含有する有機金属化合物とを、約30℃から約100℃の範囲内の温度で少なくとも約5分間反応させ、III-B族金属含有触媒成分を生成する請求項2の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明の背景

1, 3-ブタジエン及びイソプレンを修飾されていないネオジム触媒で共重合すると、1, 3-ブタジエンはイソプレンの19倍の速度で重合する。このため、当該コポリマーではモノマーがランダム分布をしない。ポリマー鎖の一方の末端は、主に（重合速度がより速い）ブタジエン由来の繰り返し単位を含有し、ポリマー鎖の他方の末端は、主に（重合速度がより遅い）イソプレン由来の繰り返し単位を含有する。重合が進むにつれてブタジエンモノマーを重合に使用し難くなり、益々多くのイソプレンが残され、続いてイソプレンが重合する。これにより、該イソプレン-ブタジエンゴムの組成が傾斜 (taper) する。

【0002】米国特許第4, 663, 405号明細書には、(1) 有機アルミニウム化合物；(2) 周期表のIII-B族金属（例えば、ランタノイド及びアクチノイド）を含有する化合物；及び(3) 少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する少なくとも一つの化合物；を含む触媒系で、共役ジオレフィンモノマーを重合できることが開示されている。米国特許第4, 663, 405号明細書には、ハロゲン化ビニルの存在下で重合することにより、該触媒系で作られるポリマーの分子量を低下できることも開示されている。しかし、これらの

記載はイソプレンとブタジエンの共重合を具体的に開示しておらず、ブタジエンモノマーと同様の速度でイソプレンモノマーを重合する技術を提供するものではない。従ってこれらの記載は、(1) 有機アルミニウム化合物；(2) 周期表のIII-B族金属（例えば、ランタノイド及びアクチノイド）を含有する化合物；及び(3) 少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する少なくとも一つの化合物；を含む触媒系で、ランダムな非傾斜イソプレン-ブタジエンゴムを合成する技術を提供するものではない。

【0003】米国特許第5, 405, 815号明細書には、イソプレン及び1, 3-ブタジエンを共重合してゴムにするのに特に有用な触媒系の製造方法が開示されており、その方法は：(1) (a) 有機アルミニウムヒドリド、(b) 脂肪族アルコール、脂環式アルコール、脂肪族チオール、脂環式チオール、トリアルキルシラノール、及びトリアリールシラノールからなる群より選択される化合物、及び(c) 場合により1, 3-ブタジエンを有機溶媒中で混合して、修飾された有機アルミニウム触媒成分を生成し；(2) その修飾有機アルミニウム触媒成分に周期表のIII-B族金属を含有する有機金属化合物を加え、III-B族金属含有触媒成分を生成し；(3) そのIII-B族金属含有触媒成分に、少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物を加え；(4) 修飾されたIII-B族金属含有触媒成分に少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物を加えた後、その触媒系を10分から6時間の間、約30℃から約85℃の範囲内の温度で熟成する；逐次的な工程を含む。

【0004】本発明の要旨

本発明の技術を使用することにより、分子量がより大きく、シス微細構造含有量のより多いイソプレン-ブタジエンコポリマーを、より高い重合速度で合成することができる。これらのコポリマーは加工性も改善され、トラックタイヤのタイヤサイドウォールゴムコンパウンドでの使用について特性の優れた組み合わせも示す。これらのイソプレン-ブタジエンゴムをタイヤサイドウォールに使用することにより、転がり抵抗を犠牲にすることなく、切傷成長抵抗の改善されたタイヤを作ることができる。トラクション特性を犠牲にすることなく、トレッド摩耗特性を改善し、タイヤの転がり抵抗を低減するために、本発明の方法により作成されるイソプレン-ブタジエンゴムをタイヤトレッドゴムコンパウンドに用いることもできる。

【0005】本発明の技術は：修飾された有機アルミニウム触媒成分と、周期表のIII-B族金属を含有する有機金属化合物とを、不安定なハロゲン原子と接触させる前に少なくとも5分間反応させること；を伴う。典型的には、修飾有機アルミニウム触媒成分と周期表のIII-B族金属を含有する有機金属化合物とを、約30℃

から約 100℃の範囲内の温度で約 5 分から約 25 分間の間、反応させる。より典型的には、修飾有機アルミニウム触媒成分を周期表の I I I - B 族金属含有化合物と、約 15 分から約 20 分の範囲内の時間、反応させる。本発明の実施では、不安定なハロゲン原子を含有する化合物を別個の成分として重合反応器に加えるのが好都合である。

【0006】より具体的には、本発明は (I) 少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物；及び (I I) I I I - B 族金属含有触媒成分；を含む触媒系の存在下で、有機溶媒中でイソプレンモノマー及び 1, 3-ブタジエンモノマーを共重合する工程を含むイソプレン-ブタジエンゴムの合成方法を開示し、その I I I - B 族金属含有触媒成分は：(1) (a) 有機アルミニウムヒドリド、(b) 脂肪族アルコール、脂環式アルコール、脂肪族チオール、脂環式チオール、トリアルキルシラノール、及びトリアリールシラノールからなる群より選択される化合物、及び (c) 場合により 1, 3-ブタジエンを有機溶媒中で混合して、修飾された有機アルミニウム触媒成分を生成し；(2) 周期表の I I I - B 族金属含有する有機金属化合物を修飾有機アルミニウム触媒成分に加え、I I I - B 族金属含有触媒成分を生成する；逐次的な工程により作成される。

【0007】本発明の詳細な説明

本発明の触媒系で共重合できるイソプレン及びブタジエンの相対量は、広い範囲で変えることができる。例えばモノマー仕込み組成物は、約 1 重量%から約 99 重量%のブタジエンと、約 1 重量%から約 99 重量%のイソプレンとを含有することができる。大抵の場合、モノマー仕込み組成物は、約 10 重量%から約 90 重量%のブタジエンと、約 10 重量%から約 90 重量%のイソプレンとを含有する。通常、モノマー仕込み組成物が約 25 重量%から約 75 重量%のブタジエンと約 25 重量%から約 75 重量%のイソプレンとを含有することが好ましい。自動車タイヤの場合、一般には、モノマー仕込み組成物が約 50 重量%から約 75 重量%のブタジエンと約 25 重量%から約 50 重量%のイソプレンとを含有することが好ましい。トラックタイヤの場合、一般には、モノマー仕込み組成物が約 25 重量%から約 50 重量%の 1, 3-ブタジエンと約 50 重量%から約 75 重量%のイソ

【0008】本発明の重合は炭化水素溶媒中で行われ、その炭化水素溶媒は 1 以上の芳香族、脂肪族、又は脂環式化合物でありうる。通常、これらの溶媒は 1 分子あたり 4 から 10 個の炭素原子を含有し、重合条件下で液体である。適切な有機溶媒の代表例としては、ペンタン、イソオクタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等単独、又はそれらの混合物が挙げられる。

【0009】本発明の触媒系を使用する溶液重合では、

通常、重合媒体中に約 5 から 35 重量%のモノマーが存在する。当然ながら、該重合媒体は、有機溶媒、1, 3-ブタジエンモノマー、イソプレンモノマー、及び触媒系で構成される。大抵の場合、重合媒体が 10 から 30 重量%のモノマーを含有することが好ましい。一般には、重合媒体が 12 から 18 重量%のモノマーを含有することが好ましい。

【0010】本発明の方法で用いられる触媒系は、3 工程の方法で作成される。第一の工程では、有機アルミニウムヒドリドを、アルコール又はチオール、場合により 1, 3-ブタジエンと混合する。良好な重合速度と高い転化率を得るため、修飾有機アルミニウム触媒成分の作成にあたり、1, 3-ブタジエンを有機アルミニウムヒドリド、及び、アルコール又はチオールと混合する。これら 3 つの成分 (有機アルミニウムヒドリド、アルコール又はチオール、及び 1, 3-ブタジエン) を何れの順序でも混合することができる。有機アルミニウムヒドリドを 1, 3-ブタジエンの存在下にアルコール又はチオールと混合することができ、1, 3-ブタジエンを後で加えることもできる。しかし、有機アルミニウム化合物をアルコール又はチオールに加えるのではなくて、アルコール又はチオールを有機アルミニウム化合物に加えることが特に好ましい。当然ながら、この工程は不活性有機溶媒中で行われる。適切な不活性有機溶媒の代表例としては、ペンタン、イソオクタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等単独、又はそれらの混合物が挙げられる。

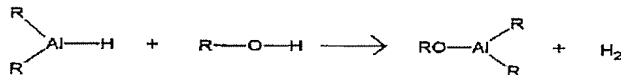
【0011】典型的には、有機アルミニウムヒドリド：(アルコール又はチオール) のモル比は、約 3：2 から約 150：1 の範囲内にある。より典型的には、有機アルミニウムヒドリド：(アルコール又はチオール) のモル比が約 2：1 から約 100：1 の範囲内にある。一般則としては、有機アルミニウムヒドリド：(アルコール又はチオール) のモル比が約 5：2 から約 25：1 の範囲内にあることがより好ましい。有機アルミニウムヒドリド：(アルコール又はチオール) のモル比が約 3：1 から約 15：1 の範囲内にあることが非常に好ましい。

【0012】修飾有機アルミニウム触媒成分の作成において、1, 3-ブタジエンを使用することは必ずしも必要ではない。該触媒系の作成において使用される (1, 3-ブタジエン)：(周期表の I I I - B 族金属を含有する有機金属化合物) の比は、通常 3：1 より大きい。典型的には、該触媒系の作成において使用される (1, 3-ブタジエン)：(周期表の I I I - B 族金属を含有する有機金属化合物) の比は約 5：1 から約 100：1 の範囲内にある。より典型的には、該触媒系の作成において使用される (1, 3-ブタジエン)：(周期表の I I I - B 族金属を含有する有機金属化合物) の比は約 10：1 から約 30：1 の範囲内にある。一般則としては、1, 3-ブタジエン：該有機金属化合物の比が約 1

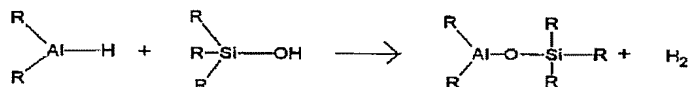
5

5 : 1 から約 25 : 1 の範囲内にあることがより好ましい。

【0013】この第一の工程では、有機アルミニウムヒドリドがアルコール又はチオールで修飾される。しかし、その全てが修飾されると触媒系が不活性となるた *



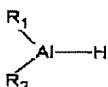
【0015】(Rはアルキル基を示す。) シラノールが修飾工程で用いられる場合、反応は以下の様に進行する：



【0017】(Rはアルキル基を示す。) この反応により、修飾有機アルミニウム触媒成分が形成される。使用できる有機アルミニウムヒドリドは、以下の構造式を有する：

【0018】

【化3】



【0019】(R¹及びR²は同じであっても異なってもよく、1から12個の炭素原子を含有するアルキル基を表す。) 通常、R¹及びR²は約2から約8個の炭素原子を含有するアルキル基を表す。より通例としては、R¹及びR²は約3から約6個の炭素原子を含有するアルキル基を表す。

【0020】使用できるアルコール又はチオールとしては、脂肪族アルコール、脂環式アルコール、脂肪族チオール、脂環式チオール、トリアルキルシラノール、又はトリアリールシラノールが挙げられる。事実上、何れの脂肪族アルコール又は脂環式アルコールをも用いることができる。しかし典型的には、アルコールは1から約12個の炭素元素を含有する。1以上の水酸基を含有するアルコール(例えば、ジオール)を用いることもできる。適切なアルコールの代表例の一部としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、エチレングリコール、ブタンジオール等が挙げられる。1-ブタノール(n-ブチルアルコール)は多くの有機溶媒(例えばヘキサン)に可溶であるため、非常に好ましい。

【0021】事実上、何れの脂肪族チオール又は脂環式アルコールをも用いることができる。しかし典型的には、チオールは1から約12個の炭素原子を含有する。1以上のメルカプタン基を含有するチオールを用いるこ

6

*め、過剰量の有機アルミニウムヒドリドが存在することが重要である。アルコールが修飾工程で用いられる場合に起きる化学反応は、以下の様に表される：

【0014】

【化1】

※【0016】

【化2】

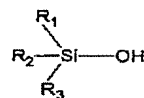
※

ともできる。典型的には、使用できるチオールはR-SH(Rは1から約12個の炭素原子を含有するアルキル基又はアリール基を表す)の構造式を有する。使用できるチオールの代表例の一部として、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、n-ペンチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等が挙げられる。

【0022】使用できるトリアルキルシラノールは、以下の構造式を有する：

【0023】

【化4】

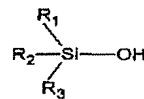


【0024】(R¹、R²及びR³は同じであっても異なってもよく、1から12個の炭素原子を含有するアルキル基を表す。)

使用できるアリールシラノールは、以下の構造式を有する：

【0025】

【化5】



【0026】(R¹は6から12個の炭素原子を含有するアリール基を表し、R²及びR³は同じであっても異なってもよく、1から12個の炭素原子を含有するアルキル基又は6から12個の炭素原子を含有するアリール基を表す。)

触媒製造手順の第二の工程では、III-B族金属含有有機化合物を、第一の工程で作成された修飾有機アルミニウム触媒成分に加える。当然ながら、第一の工程で作

成された修飾有機アルミニウム触媒成分は、修飾及び未修飾有機アルミニウムヒドリド両方の混合物である。第二の工程により、I I I-B 族金属含有触媒成分が形成される。(添加有機金属化合物の量) : (修飾有機アルミニウム触媒成分中のアルミニウムの量) のモル比は、約 1 : 6 から約 1 : 40 の範囲内にある。一般に、有機ランタノイド化合物 : 有機アルミニウム化合物のモル比が約 1 : 11 から 1 : 20 の範囲内にあることがより好ましい。一般に、未反応の有機アルミニウムヒドリド (アルコール又はチオールで修飾されていない有機アルミニウムヒドリド) : I I I-B 族金属含有有機金属化合物の比が増加するにつれて、重合速度が増加する。しかし、未反応の有機アルミニウムヒドリド : 有機金属化合物の比が増加するにつれて、イソブレン-ブタジエンゴムの分子量及びムーニー粘度が減少する。

【0027】使用できる I I I-B 族金属含有有機金属化合物は、 ML_3 の表記で表しうる (M は I I I-B 族金属を表し、L は 1 から約 20 個の炭素原子を含有する有機配位子を表す)。I I I-B 族金属は : スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、アクチノイドからなる群から選択される。通常、I I I-B 族金属がランタノイドであることが好ましい。一般に、有機配位子は :

(1) α -ヒドロキシアルデヒド、(2) α -ヒドロキシフェノン、(3) ヒドロキシエステル、(4) β -ジケトン、(5) モノカルボン酸、(6) オルト ジヒドリック (dihydric) フェノール、(7) アルキレングリコール、(8) ジカルボン酸、及び (9) ジカルボン酸のアルキル化誘導体 ; からなる群より選択される。

【0028】有機ランタノイド化合物に使用できるランタノイドとして、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムが挙げられる。好ましいランタノイド金属としては、セリウム、プラセオジム、ネオジム、及びガドリニウムが挙げられ、それら原子番号はそれぞれ 58、59、60、及び 64 である。もっとも好ましいランタノイド金属はネオジムである。

【0029】使用される有機ランタノイド化合物では、有機部分に 1 から 20 個の炭素原子を含有する有機配位子又は基が含まれる。これらの配位子は、一価又は二価でありうる。そのような有機配位子又は基の代表例は、

(1) α -ヒドロキシアルデヒド (例えば、サリチルアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-3-ナフトアルデヒド等) ; (2) α -ヒドロキシフェノン (例えば、2'-ヒドロキシアセト

フェノン、2'- α -ヒドロキシプロピオフェノン、2'-ヒドロキシプロピオフェノン等) ; (3) ヒドロキシエステル (例えば、サリチル酸エチル、サリチル酸プロピル、サリチル酸ブチル等) ; (4) β -ジケトン (例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、イソブチルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン等) ; (5) モノカルボン酸 (例えば、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、ヘキサ酸、2-エチルヘキサ酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等) ; (6) オルト ジヒドリックフェノール (例えばピロカテコール) ; (7) アルキレングリコール (例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール等) ; (8) ジカルボン酸 (例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、 α -フタル酸等) ; (9) 上記ジカルボン酸のアルキル化誘導体 ; である。

【0030】本発明で有用な、式 : ML_3 に対応する有機ランタノイド化合物の代表例としては、セリウム アセチルアセトナート、セリウム ナフテナート、セリウムオクタノエート、トリスサリチルアルデヒド セリウム、セリウム トリス-8-ヒドロキシキノレート、ガドリニウム ナフテナート、ガドリニウム ネオデカノエート、ガドリニウム オクタノエート、ランタン ナフテナート、ランタン オクタノエート、ネオジム ナフテナート、ネオジム ネオデカノエート、ネオジム オクタノエート、プラセオジム ナフテナート、プラセオジム オクタノエート、イットリウム アセチルアセトナート、イットリウム オクタノエート、ジスプロシウム オクタノエート、及び、1 から約 20 の炭素原子を含有する配位子が配位子した他のランタノイド金属が挙げられる。

【0031】I I I-B 族金属含有有機金属化合物に使用できるアクチノイドとしては、アクチニウム、トリウム、プロタクチニウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム、キュリウム、バークリウム、カリフォルニウム、アインスタイニウム、フェルミウム、メンデレビウム、及びローレンシウムが挙げられる。好ましいアクチノイドは、原子番号がそれぞれ 90 及び 92 であるトリウム及びウランである。使用できる有機アクチノイドの代表例として、トリス (π -アリル) ウランクロリド、トリス (π -アリル) ウランプロミド、トリス (π -アリル) ウランヨージド、ウランテトラメトキシド、ウランテトラエトキシド、ウランテトラブトキシド、ウランオクタノエート、トリウムテトラエトキシド、トリス (π -アリル) トリウムクロリド、トリウム ナフテナート、イソ吉草酸ウラン、トリウム オクタノエート、トリス (π -アリル) トリウムプロミド、トリス (π -アリル) トリウムヨージド、トリウムテトラメトキシド等が挙げられる。

【0032】 I I I - B 族金属含有化合物を加えた後、約 30℃から約 100℃の範囲内で約 5 分の間、 I I I - B 族金属含有触媒成分を使用前に“熟成”することが望ましい。一般に、 I I I - B 族金属含有触媒成分を約 30℃から 85℃の範囲内の温度で熟成することがより好ましく、典型的には、該触媒系を約 40℃から約 65℃の範囲内の温度で熟成することが最も好ましい。より好ましくは、 I I I - B 族金属含有触媒系を約 5 分から約 25 分の間、熟成し、最も好ましくは、 I I I - B 族金属含有触媒成分を 15 分から約 25 分の間、熟成する。

【0033】触媒製造手順の第三のそして最後の工程では、少なくとも一つの不安定なハロゲン原子を含有する化合物を加える。これは、単に I I I - B 族金属含有触媒成分と不安定ハロゲン原子含有化合物とを別個の成分として重合媒体に加えることにより達成できる。これは、イソブレン、1, 3-ブタジエン、及び有機溶媒を含有する重合媒体に、単に I I I - B 族金属含有触媒成分と不安定ハロゲン原子含有化合物とを別々に加えることにより達成できる。本発明の別の実施態様では、 I I I - B 族金属含有触媒成分と不安定なハロゲン原子含有する化合物とを反応器に加える前に、両者を混合する。しかし、不安定なハロゲン原子を含有する化合物と接触させる前に I I I - B 族金属含有触媒成分を生成するため、 I I I - B 族金属を含有する有機金属化合物と、修飾有機アルミニウム化合物とを反応させることが重要である。

【0034】典型的には、総モノマー 100 g 当たり I I I - B 族金属が 0.05 から 0.5 ミリモルとするのに十分なレベルで、この触媒系を加える。より典型的には、総モノマー 100 g 当たり I I I - B 族金属が 0.25 から 0.35 ミリモルとするのに充分な量で、この触媒系を加える。この使用により、タイヤ作成での使用で優れた特性を有する、本質的に非傾斜のランダムイソブレン-ブタジエンゴムが形成される。これは、この修飾手順により、該触媒系でのブタジエンモノマーの重合速度がイソブレンの重合速度の約 1.2 から 1.5 倍にすぎないという事実による。有機アルミニウムヒドリドがチオール又はアルコールで修飾されていない場合には、ブタジエンモノマーの重合速度がイソブレン重合速度の 20 倍速いということに留意すべきである。

【0035】通常、(添加された不安定ハロゲン原子含有化合物量) : (I I I - B 族金属含有触媒成分中の I I I - B 族金属) の比は約 1 : 1 から約 5 : 1 の範囲内にある。一般に、(不安定ハロゲン原子含有化合物) : (I I I - B 族金属) のモル比が約 3 : 2 から約 3 : 1 の範囲内にあることが望ましい。通常、(不安定ハロゲン原子含有化合物) : (ランタノイド含有化合物成分中のランタン金属) のモル比は、1.8 : 1 から約 5 : 2 の範囲内にあることがより好ましい。

【0036】通常、不安定ハロゲン原子含有化合物は、不安定な臭素原子、塩素原子、フッ素原子、又はヨウ素原子を含有する。同一又は異なる化合物中のこれら不安定ハロゲン原子を 2 以上組み合わせて使用することもできる。これらのハロゲン原子は：(1) 三級アルキルハライド；(2) 二級アルキルハライド；(3) ハロゲン化アラルキル；(4) ハロゲン化アリル；(5) ハロゲン化水素；(6) アルキル、アリール、アルカリル、アラルキル、及びシクロアルキル金属ハライド(金属は周期表の I I, I I I - A、及び I V - A 族から選択される)；(7) ハロゲン化金属(例えば、周期表の I I, I V, V, V I - B、及び V I I I 族金属のハロゲン化物)；(8) ハロシラン；(9) ハロスルフィド；(10) ハロホスフィン；及び(11) 一般式 $M L_{(3-y)} X_y$ に対応する有機金属ハライド(Mは、原子番号が 21、39、及び 57 から 71 までである周期表の I I I - B 族金属からなる群より選択される；Lは 1 から 20 個の炭素原子を含有する有機配位子であり、(a) o-ヒドロキシアルデヒド、(b) o-ヒドロキシフェノン、(c) ヒドロキシキノリン、(d) β -ジケトン、(e) モノカルボン酸、(f) オルトジヒドリックフェノール、(g) アルキレングリコール、(h) ジカルボン酸、(i) ジカルボン酸のアルキル化誘導体、及び(j) フェノールエステルからなる群から選択される；Xはハロゲン原子であり；yは 1 から 2 の範囲の整数であり、金属Mに結合するハロゲン原子の数を表す。有機配位子Lは一価であっても二価であってもよい。

【0037】不安定なハロゲン原子を含有する前記化合物の代表例としては、(1) 無機ハロゲン酸(例えば、臭化水素、塩化水素、及びヨウ化水素)；(2) 有機金属ハライド(例えば、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムヨージド、フェニルマグネシウムヨージド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムブロミド、メチルアルミニウムセスキプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、シクロヘキシルアルミニウムジクロリド、フェニルアルミニウムジクロリド、ジドデシルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムフルオリド、ジブチルアルミニウムフルオリド、ジエチルアルミニウムヨージド、ジブチルアルミニウムヨージド、フェニルアルミニウムヨージド、トリメチルスズプロミド、トリエチルスズクロリド、ジブチルスズジクロリド、ブチルスズトリクロリド、ジフェニルスズジクロリド、トリブチルスズヨージド等)；(3) 無機ハロゲン化物(例えば、臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アル

ミニウム、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化第二鉄、三塩化ガリウム、五塩化モリブデン、三臭化リン、五塩化リン、塩化第二スズ、四塩化チタン、四ヨウ化チタン、六塩化タングステン等）；及び（４）有機金属（ⅠⅠⅠ－Ｂ族）ハライド（例えば、ｔ－ブチル－サリチルアルデヒドロセリウム（ⅠⅠⅠ）クロリド、サリチルアルデヒドロセリウム（ⅠⅠⅠ）クロリド、５－シクロヘキシルサリチルアルデヒドロセリウム（ⅠⅠⅠ）クロリド、２－アセチルフェノラートセリウム（ⅠⅠⅠ）ブロミド、オキサラートセリウム（ⅠⅠⅠ）クロリド、オキサラートセリウム（ⅠⅠⅠ）ブロミド等）；（５）三級アルキルハライド（例えば、臭化ｔ－ブチル、臭化ｔ－オクチル）；（６）二級アルキルハライド（例えば、臭化イソプロピル及び塩化イソプロピル）；（７）ハロゲン化アラルキル（例えば、臭化ベンジル及び臭化メチルナフタレン）；（８）ハロゲン化アリル（例えば、臭化アリル、３－塩化－２－メチルプロペン、１－ブロモペンテン－２、１－ブロモペンテン－１、及び１－ブロモペンテン－２）が挙げられる。不安定ハロゲン化原子を含有する好ましい化合物は、ハロゲン化ベンジル及びハロゲン化アリルである。

【００３８】使用される重合温度は、約０℃から約１２５℃の広い範囲で変えることができる。大抵の場合、約３０℃から約８５℃の範囲内の温度が使用される。一般に、約５０℃から約７５℃の範囲内の温度が最も好ましい重合温度である。使用される圧力は、通常、重合反応条件下で実質的に液相を維持するのに充分である。

【００３９】重合は、モノマーの重合を実質的に完了させるのに十分な長さの時間、行われる。換言すれば、重合は通常、高転化率が得られるまで行われる。重合は標準的な技術を用いて終了させることができる。

【００４０】イソプレン－ブタジエンゴムは、本発明の技術を用いて溶液重合で作成されるが、従来の技術を用いて取り出すことができる。生成したイソプレン－ブタジエンゴムが酸素と接触して有害な影響を受ける可能性があり、その影響から保護するため、抗酸化剤をポリマー溶液に加えることが望ましい場合がある。作成したイソプレン－ブタジエンゴムをポリマー溶液から沈澱させることができる。作成したイソプレン－ブタジエンゴムをデカンテーション、濾過、遠心分離等といった方法により、溶液及び残さから取り出すこともできる。揮発性有機化合物をゴムから除去するため、スチームストリッピングも用いることができる。

【００４１】典型的には、本発明の技術により作成したイソプレン－ブタジエンゴムのガラス転移温度は約－６５℃から約－１１０℃の範囲内にある。一般に、該イソプレン－ブタジエンゴムのムーニー粘度は約５０から約１２０℃の範囲内にある。より典型的には、イソプレン－ブタジエンゴムのムーニー粘度は７０から１００の範

囲内にある。

【００４２】本発明の技術により作成されたイソプレン－ブタジエンゴムを他の加硫化ゴムとブレンドして、タイヤトレッドでの使用について優れた特性を有するコンパウンドを作成することができる。例えば、ウェット又はドライトラクション特性を犠牲にすることなく、転がり抵抗及びトレッド摩耗特性を改善することができる。通常、タイヤトレッドコンパウンドの作成において、本発明のイソプレン－ブタジエンゴムが他のポリジエンゴムとブレンドされる。より具体的には、イソプレン－ブタジエンゴムを：天然ゴム、高シスー１、４－ポリブタジエン、中位のビニル含有（medium vinyl）ポリブタジエン（ガラス転移温度が－１０℃から－４０℃の範囲内にある）、合成１，４－ポリイソプレン、３，４－ポリイソプレン（ガラス転移温度が約－１０℃から－４５℃の範囲内にある）、スチレン－ブタジエンゴム（ガラス転移温度が０℃から－８０℃の範囲内にある）、スチレン－イソプレン－ブタジエンゴム（ガラス転移温度が－１０℃から－８０℃の範囲内にある）；と混合し、有用なタイヤトレッドコンパウンドを作成することができる。タイヤトレッドに使用する非常に好ましいブレンドには、天然ゴム、３，４－ポリイソプレンゴム、及び本発明のイソプレン－ブタジエンゴムが含まれる。

【００４３】トラクション、転がり抵抗、及びトレッド摩耗特性の非常に望ましい組み合わせを示すタイヤトレッドコンパウンドの製造では、様々なブレンド比を用いることができる。タイヤトレッドコンパウンドでの使用に非常に有利である別の特定のブレンドは、約４０重量％から約６０重量％のスチレン－イソプレン－ブタジエンゴム（ガラス転移温度が約－７０℃から－約８０℃の範囲内にある）と、本発明の方法により製造された約４０重量％から約６０重量％のイソプレン－ブタジエンゴムとを含む。

【００４４】本発明を以下の実施例により説明するが、実施例は単に説明の目的のためだけであり、本発明の範囲や本発明が実施できる方式を制限すると見なされるべきではない。特に別に示さない限り、部及び％は重量で表示される。

【００４５】

【実施例】実施例 1

本実施例では、本発明の技術によりイソプレン－ブタジエンゴムが合成された。用いられた手順では、１ガロン（３．７８リットル）の反応器に、８１．９ｇの１，３－ブタジエンを含有する１０００ｇの無水ヘキサン溶液を仕込み、続いて、１．２モル濃度のジイソブチルアルミニウム（ＤＩＢＡＨ）－ヘキサン溶液（ＤＩＢＡＨ ２５重量％）６６３ｇを加えた。次に、２１．５ｇのトリフェニルシラノールを２６０ｇのトルエンに溶解させた溶液を１８℃で反応器に仕込んだ。４０分間攪拌した

後、105.4gの10.3%ネオジム溶液（ネオジムネオデカノエートとして）を165gの無水ヘキサンで希釈し、反応器に仕込んだ。溶液を1時間攪拌し、その後、19.1gの臭化アリルを加えた。その後、溶液を周囲温度に温めた。約90分間攪拌した後、触媒溶液を65℃で1-2時間、加熱熟成した。熟成した触媒溶液を冷却し、乾燥容器中に窒素下で保存した。

【0046】そして、0.025モル濃度の熟成ネオジム触媒溶液（ランタノイド含有触媒成分）15.6mlを、130gのイソブレン及び130gの1,3-ブタジエンを1610gの乾燥ヘキサン中に含有する溶液（1ガロン（3.78L）の反応器中）に窒素下65℃で加えた。攪拌しながら3時間重合を行った。重合の間、定期的に、60/40の体積比のエタノール/デカン混合物に重合溶液の試料を凝固させた。凝固させたポリマーを-20℃に静置し、続いて上澄液のガスクロマトグラフィー分析を行い、残存モノマー含有量を測定した。初期のモノマー濃度から差し引いて、個別のモノマー転化率を計算した。これらの分析から、ポリマーに取り込まれるブタジエン：イソブレンの重量比が3：2であることがわかり、非常にランダムな、本質的に非傾斜のイソブレン-ブタジエンゴムが形成したことを示した。

【0047】比較例2

この実験では、標準ネオジム触媒系（DIBAH/Nd/臭化アリル/Bd=15/1/2/20（モル比））を用いて実施例1の共重合を繰り返したが、本発明のシラノール修飾を行わなかった。実施例1に記載した通り、残存モノマーのガスクロマトグラフィー分析により、ポリマーに取り込まれるブタジエン：イソブレンの重量比が19：1であることがわかり、相当にランダムでない、非常に傾斜したコポリマーが形成したことを示した。

【0048】実施例3

この実験では、イソブレン-ブタジエンコポリマーゴムをアルコール修飾ネオジム触媒系を用いて製造した。この手順では、1ガロン（3.78L）反応器に、81.3gのブタジエンを含有するヘキサン1214gと、1.23モル濃度のジイソブチルアルミニウムヒドريد-ヘキサン溶液（DIBAH 25重量%）558.4gとを仕込んだ。冷却により、反応器を20℃に維持した。n-ブタノール（11.16g）を攪拌しながら加えた。30分間攪拌した後、10.1%ネオジム溶液（ネオジムネオデカノエート）107.5gを160gの無水ヘキサンで希釈し、反応器に仕込んだ。溶液をさらに30分間攪拌し、その後、18.2gの臭化アリルを加えた。冷却を停止し、溶液を温めた。遅発の発熱反応が認められた。20分後、溶液温度を周囲温度より約10℃高くした。最終的に温度を下げるまで、触媒溶液を65℃で90分間加熱して熟成した。製造した触媒の

〔ブタノール-DIBAH〕-Nd-臭化アリル-ブタジエンのモル比がそれぞれ〔2-13〕-1-2-20であり、ネオジムに関して0.025モル濃度であった。

【0049】128.6gのイソブレン及び129gの無水ヘキサン（1ガロン（3.79L）の反応器中）に、20.7ミリリットル（0.2mmolのネオジム/100gの総モノマー〔Bd+Ip〕）の上記製造触媒を、窒素下65℃で加えた。攪拌しながら2時間20分間、重合を行った。実施例1に記載の通り、重合の間に試料を採取した。試料の分析から、取り込まれるブタジエン：イソブレンの重量比（低転化率で測定）が1.4/1であることがわかり、非常にランダムな、非傾斜イソブレン-ブタジエンゴムが形成されたことを示した。収率は87%であった。乾燥ゴムのムーニー粘度は87であり；Tgは-97℃であった。

【0050】実施例4

この実施例では、実施例3の記載とは異なる触媒成分比のアルコール修飾ネオジム触媒系を用い、イソブレン-ブタジエンコポリマーを合成した。この手順では、1ガロン（3.78L）の反応器に、93.5gのブタジエンを含有するヘキサン1088gと、1.23モル濃度のジイソブチルアルミニウムヒドريد（DIBAH）-ヘキサン溶液（DIBAH 25重量%）668gとを仕込んだ。温度を20℃に維持して攪拌しながら、この溶液に26.22gのn-ブタノールを加えた。30分間攪拌した後、107.5gの10.1%ネオジム溶液（ネオジムネオデカノエート）を158gの無水ヘキサンで希釈し、反応器に仕込んだ。溶液をさらに30分間攪拌し、その後、21.4gの臭化アリルを加えた。冷却を停止し、混合物を周囲温度以上に温めた。発熱が鎮まるのに約1時間かかり、その後、触媒溶液を65℃で90分間加熱熟成した。熟成した触媒を冷却し、乾燥容器に窒素下で保存した。製造した触媒の〔ブタノール-DIBAH〕-Nd-臭化アリル-ブタジエンのモル成分比は、それぞれ〔4.7-15.5〕-1-2.35-23であり、ネオジムに関して0.025モル濃度であった。

【0051】実施例1及び3記載の方法を用い、128gのイソブレン及び128gのブタジエンを1,579gの無水ヘキサンに溶解させた溶液を、29.6ミリリットルの上記製造触媒を用いて重合した。

【0052】異なる時間間隔における重合バッチの試料から、ブタジエン：イソブレンの取り込み比（低転化率で測定）は1.35/1であることがわかった。2時間10分後、コポリマーの収率88%が得られた。乾燥コポリマーのムーニー粘度は97であり；Tgは-90℃であった。

【0053】実施例5

この実施例では、1,4-ブタンジオールで修飾したアル

コール修飾ネオジム触媒系を用いて、イソプレンーブタジエンコポリマーを合成した。この手順では、1 ガロン (3.78 L) の反応器に、81.9 g のブタジエンを含有するヘキサン 1,093 g と、1.2 モル濃度のジイソブチルアルミニウムヒドライドーヘキサン溶液 (DIBAH 25 重量%) 663 g とを仕込んだ。温度を 20℃ に維持し攪拌しながら、この溶液に 6.78 g の 1,4-ブタンジオールを加えた。ブタンジオールの懸濁は、DIBAH との反応により徐々に消失した。1 時間攪拌した後、105.4 g の 10.3% ネオジム溶液 (ネオジム ネオデカノエート) を 165 g のヘキサンで希釈し、反応器に加えた。溶液をさらに 30 分間攪拌し、その後、19.1 g の臭化アリルを加えた。冷却を停止し、混合物を周囲温度以上に温めた。発熱が鎮まった後、触媒溶液を 65℃ に 90 分間加熱して熟成した。製造した触媒の [ブタンジオール-DIBAH]-Nd-臭化アリル-ブタジエンのモル成分比はそれぞれ [1-16]-1-2-20 であり、ネオジムに関して 0.025 モル濃度であった。熟成した触媒を冷却し、乾燥容器に窒素下で保存した。

【0054】 前の実施例に記載した重合手順を用い、123 g のイソプレンと 124 g のブタジエンを 1,546 g の乾燥ヘキサンに溶解させた溶液を、14.2 ミリリットルの上記製造触媒を用いて重合した。重合の間に採取した試料の分析から、取り込まれるブタジエン：イソプレンの重量比 (低転化率で測定) が 1.44/1 であることがわかった。130 分後、収率 87% が得られた。

【0055】 実施例 6

この実験では、別の希土類元素プラセオジムを用いて、イソプレンーブタジエンコポリマーゴムを製造した。用いた手順では、1 ガロン (3.78 L) の反応器に、82 g の 1,3-ブタジエンを含有する乾燥ヘキサン溶液 1000 g を仕込み、続いて 1.2 モル濃度のジイソブチルアルミニウム (DIBAH) -ヘキサン溶液 663 g を仕込んだ。21.5 g のトリフェニルシラノールを

250 g のトルエンに溶解させた溶液を 20℃ で反応器に仕込んだ。約 40 分間攪拌した後、0.826 モル濃度のプラセオジムオクテート溶液 85.9 g を、195 g のヘキサンで希釈し、反応器に仕込んだ。その溶液を 45 分間攪拌し、その後、19.1 g の臭化アリルを加えた。冷却を停止し、混合物を周囲温度以上に温めた。約 1 時間攪拌した後、65℃ で 90 分間加熱して触媒系を熟成した。製造した触媒の [シラノール-DIBAH]-Pr-臭化アリル-ブタジエンのモル成分比はそれぞれ [1-15]-1-2-20 であり、ネオジムに関して 0.025 モル濃度であった。熟成した触媒を冷却し、乾燥容器に窒素下で保存した。

【0056】 実施例 1 及び 3 に記載の重合手順を用いて、無水ヘキサン 1,439 g 中にある 124 グラムのイソプレンと 125 g のブタジエンを、19.6 ミリリットルの上記のプラセオジム系触媒により重合させた。反応中の重合溶液の試料から、取り込まれるブタジエン：イソプレンの重量比 (低転化率で測定) が 1.7/1 であることがわかった。1 時間 40 分後に収率 37% が得られた。乾燥試料のムーニー粘度は 64 であり；Tg は -96℃ であった。

【0057】 比較例 7

この実験では、トリフェニルシラノール修飾剤を使用しなかった点を除き、実施例 6 に記載した通り製造したプラセオジム系触媒で実施例 6 の共重合を繰り返した。

【0058】 共重合の試料の分析から、取り込まれるブタジエン：イソプレンの重量比 (低転化率で測定) は 16/1 であり、トリフェニルシラノールの触媒修飾剤を用いた場合に形成した非常にランダムなコポリマーとは対照的に、幾分傾斜したコポリマーが形成されたことを示した。

【0059】 本発明を説明する目的で、一定の代表的な実施態様及び詳細を示したが、本発明の範囲を離れることなく様々な変更と修正をなすことができるということは当業者にとって明らかである。

フロントページの続き

(71) 出願人 590002976
1144 East Market Street, Akron, Ohio 44316-0001, U. S. A.
(72) 発明者 ウェン-リャン・スー
アメリカ合衆国オハイオ州 44223, キュヤホガ・フォールズ, ベント・クリーク・トレイル 2034

(72) 発明者 アデル・ファール・ハラサ
アメリカ合衆国オハイオ州 44333, バス, エベレット・ロード 5040
(72) 発明者 チャド・アーロン・ジャスナス
アメリカ合衆国オハイオ州 44321, コブレイ, シルバー・リッジ・ドライブ 347

F ターム(参考) 4J015 DA26 DA37
4J100 AS02Q AS03P CA04 FA09
JA29
4J128 AA01 AA02 AB00 AB01 AC00
AC04 AC05 AC41 AC44 AC49
AC50 BA00A BA01B BA02B
BB00A BB01B BB02B BC06B
BC16B BC17B BC19B BC27B
BC31B CA13C CA14C CA17C
CA18C CA19C CA52C CB03B
CB12C CB13C CB14C CB23B
CB24B CB26B CB82B CB91B
EA01 EB13 EB14 EC02 FA02
FA07 GA04